

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition having excellent impact resistance and fluidity and giving a molded article having uniform matte surface, by compounding a rubber-modified styrene-based thermoplastic resin with an olefin copolymer having epoxy group free from olefin and a polymer containing a specific functional group.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) 40W99.8pts.wt. of a rubber-modified styrene-based thermoplastic resin (e.g. ABS or HIPS) with (B) 0.1W20pts.wt. of an olefin-free copolymer containing epoxy group and composed essentially of aromatic vinyl compound and (C) 0.1W50pts. wt. of a copolymer containing an aromatic vinyl compound as an essential component and having one or more functional groups selected from carboxyl group, acid anhydride group, hydroxyl group and nitrogen-containing base. The amount of rubber in the composition is 5W40wt.%.

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平1-101355

⑬ Int.Cl.
 C 08 L 51/04
 25/04
 101/06

識別記号 LKY
 LDW

厅内整理番号 8319-4J
 7445-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)4月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 熟可塑性樹脂組成物

⑯ 特願 昭62-260124

⑰ 出願 昭62(1987)10月14日

⑱ 発明者 峰松 宏行 愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号 住友ノーガタツク
 株式会社愛媛工場内
 ⑲ 発明者 山本 哲矢 愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号 住友ノーガタツク
 株式会社愛媛工場内
 ⑳ 出願人 住友ノーガタツク株式
 会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

明細書

1. 発明の名称

熟可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1) (A) ゴム変性ステレン系熟可塑性樹脂、(B) オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体および(C) カルボキシル基、酸無水物基、水酸基および含窒素塩基の群から選ばれる少くとも一種の官能基を有する重合体を、(A) および(C) の合計量を100重量部として、(A) 40～99.8重量部、(B) 0.1～20重量部および(C) 0.1～50重量部であり、かつ組成物中に含まれるゴム量が5～40重量%となる割合で混合してなることを特徴とする熟可塑性樹脂組成物。

2) オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(B)が芳香族ビニル化合物を必須成分とする共重合体である特許請求の範囲第1項記載の熟可塑性樹脂組成物。

3) 官能基を有する重合体(C)が芳香族ビニル化

合物を必須成分とする共重合体である特許請求の範囲第1項記載の熟可塑性樹脂組成物。

4) 官能基を有する重合体(C)における官能基がカルボキシル基または酸無水物基である特許請求の範囲第3項記載の熟可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、耐衝撃性および流れ性に優れると共に、成形時に均一な艶消しの成形品表面を与える熟可塑性樹脂組成物に関する。

<従来の技術>

A B S樹脂に代表されるゴム変性ステレン系熟可塑性樹脂は、耐衝撃性、剛性等の機械的性質や加工性と共に光沢等の成形品外観に優れており、自動車部品、事務機器部品、雑貨等の広範囲の用途に使用されている。しかし、最近は自動車内装部品を主体に、安全性の観点から又はマット調の落ち着いた風合を得るために、低光沢の艶消し材料に対する要求も強まっている。

従来、ゴム変性ステレン系樹脂の艶消し方法

としては、(i)炭酸カルシウム等の無機充填剤の添加、(ii)ゴム質重合体の添加、(iii)エチレン系不飽和カルボン酸の共重合による導入、(iv)エポキシ基含有オレフィン共重合体の添加等が提案されている。

<発明が解決しようとする問題点>

前記の艶消し方法の中で、(i)無機充填剤の添加はゴム変性樹脂の特徴である耐衝撃性が著しく低下するという難点がある。又、(ii)ゴム質重合体の添加は成形品表面にフローマーク等の欠陥が発生し、均一な艶消し表面が得られないという問題があり、(iii)エチレン系不飽和カルボン酸の導入は成形品表面の艶ムラが大きいという問題がある。

(iv)エポキシ基含有オレフィン共重合体の添加は前記(i)、(ii)および(iii)の方法に比して、艶消し効果に優れると共に欠陥のない均一な艶消し表面が得られるという長所を有するが、その添加量を増すにつれて樹脂の流れ性の低下および耐衝撃性、特にノッチ付衝撃強度の低下という問

題である。

以下に本発明について詳細に説明する。

<ゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂(A)>

本発明におけるゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂(A)とは、ゴムの存在下に芳香族ビニル化合物および必要に応じてこれと共に重合可能なエチレン系不飽和化合物を重合して得られるグラフト共重合体、又は該グラフト共重合体と芳香族ビニル化合物および必要に応じてこれと共に重合可能なエチレン系不飽和化合物を重合して得られる芳香族ビニル系重合体との混合物である。

ゴムとしては、ポリブタジエン、ブタジエン-ステレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のブタジエン系ゴム(i)、エチレンとプロピレン又はブテンからなる二元共重合体(EPR)、エチレン、プロピレン又はブテンおよび非共役ジエンからなる三元共重合体(EPDM)などのエチレン-αオレフィン系ゴム(ii)、架橋剤の存在下もしくは非存在下に、アルキル基の炭素数が1~16のアルキルア

題がある。

<問題点を解決するための手段>

本発明者らは、上述の問題点を改良すべく鋭意検討した結果、ゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂にオレフィンを含まないエポキシ基含有オレフィン共重合体と共に特定の官能基を含有する重合体を添加する事により、流れ性の低下および衝撃強度の低下が少く、かつ均一な艶消しの成形品表面を与える熱可塑性樹脂組成物が得られる事を見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、(A)ゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂、(B)オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体および(C)カルボキシル基、酸無水物基、水酸基および含窒素塩基の群から選ばれる少くとも一種の官能基を有する重合体を、(A)重量および(B)の合計量を100重量部として、(A)40~99.8重量部、(B)0.1~20重量部および(C)0.1~50重量部であり、かつ組成物中に含まれるゴム量が5~40重量%となる割合で混合してなる熱可塑性樹脂組成物を提供するも

リレート(メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなど)の一種または二種以上、さらに必要に応じて他の共重合可能な単量体の一種または二種以上を重合もしくは共重合して得られるアルキルアクリレート系ゴム(iv)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(v)、塩素化ポリエチレン(vi)等々が例示され、一種又は二種以上用いることができる。

芳香族ビニル化合物としては、ステレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、 α -メチルビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ビニルナフタレン等が例示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

芳香族ビニル化合物と共に重合可能なエチレン系不飽和化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フ

マロニトリル等のシアノ化ビニル化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド化合物およびアクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド化合物が例示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂の好ましい例としては、ブタジエン系ゴム変性アクリロニトリルースチレン共重合体(A B S)、ブタジエン系ゴム変性スチレン重合体(H I P S)、ブタジエン系ゴム変性メチルメタクリレートースチレン共重合体(M B S)、ブタジエン系ゴム変性アクリロニトリル-メチルメタクリレートースチレン共重合体(A B S M)、ブタジエン

系ゴム変性アクリロニトリル-α-メチルスチレンースチレン共重合体、ブタジエン系ゴム変性アクリロニトリル-α-メチルスチレン-メチルメタクリレートースチレン共重合体、ブタジエン系ゴム変性スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、ブタジエン系ゴム変性アクリロニトリルースチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、ブタジエン系ゴム変性スチレン-メチルメタクリレート-N-フェニルマレイミド共重合体が挙げられ、さらに、これらの共重合体におけるブタジエン系ゴム(i)を、それぞれエチレン-αオレフィン系ゴム(ii)、アルキルアクリレート系ゴム(iv)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(iv)または塩素化ポリエチレン(v)に置換したものも挙げることができる。これらは一種または二種以上用いることができる。

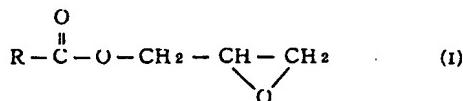
ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂の製造方法としては、乳化重合法、懸滴重合法、塊状重合法、溶液重合法又はこれらを組合せた方法が用いられる。

<オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(iv)>

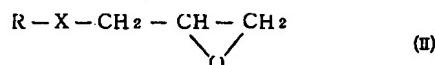
次に本発明において用いられるオレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(iv)とは、不飽和エポキシ化合物とエチレン系不飽和化合物(この項においてはオレフィンを除く)からなる共重合体である。エポキシ基含有共重合体の組成比には特に制限はないが、不飽和エポキシ化合物0.05~50重量%、特に0.1~30重量%であることが好ましい。

不飽和エポキシ化合物とは、分子中にエチレン系不飽和化合物と共に重合しうる不飽和基と、エポキシ基をそれぞれ有する化合物である。

例えば、下記一般式(I)、(II)および(III)で表わされるような不飽和グリシジルエステル類、不飽和グリシジルエーテル類、エポキシアルケン類、P-グリシジルスチレン類などの不飽和エポキシ化合物である。



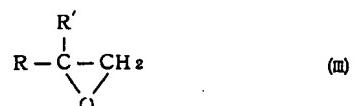
(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂~C₁₈の炭化水素基である。)



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂~C₁₈の炭化水素基である。)

Xは-CH₂-O-、

--O- または -- である。)



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂~C₁₈の炭化水素基である。R'は水素またはメチル基である。)

具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、ブテンカルボン酸エステル類、アリ

ルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ステレン-P-グリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチルペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、P-グリシジルスチレンなどが挙げられる。特にグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートが好ましい。

エチレン系不飽和化合物としては、ゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂④の項で述べた芳香族ビニル化合物、シアノ化ビニル化合物、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物、マレイミド化合物等が例示され、一種又は二種以上用いることができる。

これらの化合物のうち、芳香族ビニル化合物を必須成分とすることが好ましい。

これらのエチレン系不飽和化合物は、不飽和

乳化重合法、懸滴重合法、塊状重合法、溶液重合法又はこれらを組み合わせた重合方法が用いられる。

〈官能基含有重合体(C)〉

本発明において用いられる官能基を有する重合体⑤とは、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基および含窒素塩基の群から選ばれる少くとも一種の官能基を有するエチレン系不飽和化合物の重合体、又は該エチレン系不飽和化合物と他の不飽和化合物との共重合体である。

カルボキシル基を有するエチレン系不飽和化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸が例示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

酸無水物基を有するエチレン系不飽和化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が例示され、一種又は二種以上用いることができる。

水酸基を有するエチレン系不飽和化合物としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが例

エポキシ化合物との共重合の際、全化合物に対して50~99.5重量%特に70~99.9重量%共重合される。

オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体は、不飽和エポキシ化合物とエチレン系不飽和化合物を共重合することにより得られる。

また共重合可能な重合体の存在下に不飽和エポキシ化合物および/またはエチレン系不飽和化合物をグラフト共重合する事により製造される。

エポキシ基含有共重合体の好ましい例としては、ステレン-グリシジルメタクリレート共重合体、ステレン-アクリロニトリル-グリシジルメタクリレート共重合体、ステレン-アクリロニトリル-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、およびゴムの存在下にグリシジルメタクリレート、または、上記の共重合体を構成する単體混合物をグラフト反応させた共重合体が挙げられる。

エポキシ基含有共重合体の製造方法としては、

示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

含窒素塩基を有するエチレン系不飽和化合物としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロール、p-アミノスチレン、p-ジメチルアミノスチレンが例示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

これらの官能基を有するエチレン系不飽和化合物のうち、特にカルボキシル基、または酸無水物基を有するものが好ましい。

官能基を有するエチレン系不飽和化合物と共に重合する他の不飽和化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン等のオレフィン化合物、ステレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ化ビニル

化合物、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物、マレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド化合物、酢酸ビニル、プロピオノン酸ビニル等のビニルエステル化合物ならびにゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)の項で述べたゴムを構成する化合物が例示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

官能基含有重合体①は、官能基を有するエチレン系不飽和化合物と他の不飽和化合物とを共重合するか、他の不飽和化合物重合体の存在下に官能基を有するエチレン系不飽和化合物をグラフト共重合する事により製造される。特に、芳香族ビニル化合物を必須成分とすることが好ましい。

官能基含有重合体(C)の製造方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合

ト共重合体、ステレンーシエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-ステレンーシエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ステレン-2-ビニルピリジン共重合体、アクリロニトリル-ステレン-2-ビニルピリジン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体およびその金属塩、エチレン-メタクリル酸共重合体およびその金属塩、エチレン-ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、エチレン-プロピレン-アクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン-メタクリル酸共重合体、ゴム変性ステレン-アクリル酸共重合体、ゴム変性ステレン-メタクリル酸共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-ステレン-アクリル酸共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-ステレン-メタクリル酸共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-ステレン-2-ビニルピリジン共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-ステレン-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-ステレン-ヒドロキシエ

法又はこれらを組合せた重合方法が用いられる。

官能基含有重合体の例としては、ステレン-アクリル酸共重合体、ステレン-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ステレン-メタクリル酸共重合体、ステレン-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体ならびに前記の共重合体におけるアクリル酸またはメタクリル酸を無水マレイン酸で置換したもの、ステレン-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-ステレン-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体、ステレン-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-ステレン-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、ステレン-ジメチルアミノエチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-ステレン-ジメチルアミノエチルアクリレート共重合体、ステレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-ステレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体。

テルメタクリレート共重合体、ゴム変性アクリロニトリルースチレンージメチルアミノエチルアクリレート共重合体、ゴム変性アクリロニトリルースチレンージエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ゴム変性アクリロニトリルースチレン-2-ビニルピリジン共重合体が挙げられ、一種又は二種以上用いる事ができる。

ゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂(A)、オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(B)および官能基含有重合体(C)の混合組成は、(A) 40% および(C)の合計量を 100 重量部として、(A) 40 ~ 99.8 重量部、好ましくは 75 ~ 99 重量部、(B) 0.1 ~ 20 重量部、好ましくは 0.5 ~ 10 重量部、(C) 0.1 ~ 50 重量部、好ましくは 0.5 ~ 20 重量部であり、かつ組成物に含まれるゴム量が 5 ~ 40 重量%、好ましくは 10 ~ 30 重量% である。

ゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂(A)が4.0重量部未満では衝撃強度と流れ性のバランスが低下し、9.9.8重量部を越えると艶消し効果が不

充分となる。オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(A)が0.1重量部未満では均一な艶消し表面が得られず、又艶消し効果が不充分となり、20重量部を越えると流れ性の低下が顕著となる。官能基含有重合体(C)が0.1重量部未満では、本発明の組成物に比して艶消し効果が低下し、50重量部を越えると流れ性の低下が顕著となる。又組成物中のゴム量が5重量部未満では衝撃強度の低下が顕著となり、40重量部を越えると流れ性および剛性が低下し好ましくない。

ゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂(A)、オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(A)および官能基含有重合体(C)の混合方法については特に制限はなく、ラテックス状態で、又は粉末、ビーズ、ペレット等の状態で混合する事ができる。又それらの混合順序についても特に制限はなく、三成分の一括混合、二成分を予備混合した後残る一成分を混合する方法のいずれでも良い。溶融混練方法としては、バンパリーミキサ

後アクリロニトリル1.5部、ステレン3.5部からなる混合モノマー溶液および不均化ロジン酸カリウム2部を含む乳化剤水溶液3.0部を各々4時間に亘って連続添加し、その後重合系を70℃に昇温し、3時間熟成して重合を完結し、ABSグラフト共重合体ラテックスを得た。

A-2

窒素置換した反応器に、過硫酸カリウム0.3部および純水120部を仕込んだ後、攪拌下に65℃に昇温した。その後アクリロニトリル30部、ステレン70部およびt-ヒドデシルメルカプタン0.3部からなる混合モノマー溶液および不均化ロジン酸カリウム2部を含む乳化剤水溶液3.0部を各々4時間に亘って連続添加し、その後重合系を70℃に昇温し、3時間熟成して重合を完結し、アクリロニトリルーステレン共重合体ラテックスを得た。

一、ロール、押出機等の公知の方法を採用する事ができる。

なお、混合時に、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤、滑剤、染料、顔料、可塑剤、難燃剤、離型材等の添加剤を配合する事ができる。又、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂を適宜配合する事もできる。

次に実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。尚、部数およびパーセントについてはいずれも重量基準で示した。

参考例1 ゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂(A)の製造

A-1

窒素置換した反応器に、平均粒子径0.4μ、ゲル含有率80%、固体分50%のポリブタジエンラテックス100部、過硫酸カリウム0.3部および純水100部を仕込んだ後、攪拌下に65℃に昇温した。その

A-3

窒素置換した反応器に、純水150部、過硫酸カリウム0.5部およびラウリル硫酸ナトリウム2部を仕込んだ後、攪拌下に70℃に昇温した。その後アクリロニトリル30部、α-メチルステレン70部およびt-ヒドデシルメルカプタン0.2部からなる混合モノマー溶液を5時間に亘って連続添加し、その後重合系を75℃に昇温し、5時間熟成して重合を完結し、アクリロニトリル-α-メチルステレン共重合体ラテックスを得た。

A-4

窒素置換した反応器に、純水120部および過硫酸カリウム0.3部を仕込んだ後、攪拌下に65℃に昇温した。その後、アクリロニトリル25部、N-フェニルマレイミド25部、ステレン50部およびt-ヒドデシルメルカプタン0.3部からなる混合モノマー溶液およびラウリル硫酸ナトリウム

2部を含む乳化剤水溶液30部を各々4時間に亘って連続添加し、その後重合系を70°Cに昇温し、3時間熟成して重合を完結し、アクリロニトリル-N-フェニルマレイミドースチレン共重合体ラテックスを得た。なお、ABSグラフト共重合体ラテックス100部(固体分)には酸化防止剤としてスマライザー® B-BM 1部およびトリスノニルフェニルホスファイト2部を添加した後、塩化カルシウムを用いて塩析を行い、脱水・乾燥して粉末状のABSグラフト共重合体を得た。又、ステレン系共重合体ラテックスA-2、A-3およびA-4については、各々、そのまま塩化カルシウムを用いて塩析を行い、脱水乾燥して粉末化した。

参考例2 オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体
(B)の製造

B-1

窒素置換した反応器に、過硫酸カリウム0.3部および純水120部を仕込んだ後、

た。

なお、共重合体B-1、B-2およびB-8の固有粘度(ジメチルホルムアルデヒドスルホキサイドを用いて80°Cで測定)は、それぞれ0.92、0.71および0.89であった。

ラテックス状の共重合体B-1～B-8について、各々、塩化カルシウムで塩析後、脱水・乾燥して粉末とした。

参考例3 官能基含有重合体(C)

C-1

グリシジルメタクリレートおよびステレンをそれぞれメタクリル酸8部およびステレン67部とした以外はB-1と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

C-2

グリシジルメタクリレートをメタクリル酸とした以外はB-1と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

C-3

メタクリル酸およびアクリロニトリルの

搅拌下に65°Cに昇温した。その後アクリロニトリル30部、ステレン60部、グリシジルメタクリレート10部およびヒードデシルメルカプタン0.3部からなる混合モノマー溶液およびラウリル硫酸ナトリウム2部を含む乳化剤水溶液30部を各々4時間に亘って連続添加し、その後重合系を70°Cに昇温し、8時間熟成して重合を完結し、共重合体を得た。

B-2

アクリロニトリル、ステレンおよびグリシジルメタクリレートの使用量をそれぞれ25部、70部および5部とした以外はB-1と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

B-3

アクリロニトリル、ステレンおよびグリシジルメタクリレートの使用量をそれぞれ30部、69部および1部とした以外はB-1と同様に重合を行ない、共重合体を得

た。

C-4

メタクリル酸をヒドロキシエチルアクリレートとした以外はC-2と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

C-5

メタクリル酸を2-ビニルピリジルとした以外はC-2と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

C-6

窒素置換した反応器に平均粒子径0.45μ、ゲル80%、固体分50%のポリブタジエンラテックス100部、過硫酸カリウム0.3部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部および純水100部を仕込んだ後、搅拌を開始し、65°Cに昇温した。その後アクリロニトリル10部、ステレン20部、メタクリル酸20部およびヒード

デシルメルカプタン 0.3 部からなる混合モノマー溶液およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 部を含む乳化剤水溶液 3.0 部を各々 4 時間に亘って連続添加した。その後重合系を 70 °C に昇温し、3 時間熟成して重合を完結し、共重合体を得た。

なお、共重合体 C-1 ~ C-5 の固有粘度（ジメチルホルムアルデヒドスルホキサイドを用いて 30 °C で測定）は、それぞれ 0.89、0.51、0.81、0.83 および 0.65 であった。

ラテックス状の官能基含有重合体 C-1 ~ C-6 については、各々、塩化カルシウムで塩析後、脱水・乾燥して粉末とした。但し、C-6 のみは、A-1 と同様に酸化防止剤を添加後、塩析を行った。

参考例 4 エポキシ基含有オレフィン共重合体④

オートクレーブ型ポリエチレン製造装置を用いて高圧法ポリエチレンの重合条件に従い、エチレン 9.0 ~~重量~~ 部とグリシジルメタクリレ

アクリロニトリル 5 部とブチルアクリレート 9.5 部からなる平均粒子径 0.81 μ、固形分 50 % のポリブチルアクリレートラテックス 100 部に代えて重合を行った。その後、A-1 同様に酸化防止剤の添加、塩析、脱水、乾燥を経てグラフト体を得た。

参考例 1 の A-2 に示されるアクリロニトリルースチレン共重合体と該グラフト体とを混合し、一般に AAS 樹脂と称されるゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂（ゴム含有量約 15 %）を得た。

A-7

公知の塊状重合法に基づきポリブタジエンゴムを 7 % 含有するゴム強化ポリスチレンを得た。

実施例 1 ~ 1.2 および比較例 1 ~ 1.0

参考例で製造したゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)、オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体④、官能基含有重合体④およびエポキシ基含有オレフィン共重合体④を第

一ト 1.0 ~~重量~~ 部からなる共重合体を作成した。

参考例 5 ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)の製造

A-5

非共役ジエンとしてエチリデンノルボルネンを含むエチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム（プロピレン含有量 50 %、ヨウ素価 1.5、ムーニー粘度 7.5）40 部、スチレン 4.5 部およびアクリロニトリル 1.5 部を用いて公知の懸滴重合法に基づきグラフト重合を行い、脱水・乾燥を経てグラフト体を得た。

参考例 1 の A-2 に示されるアクリロニトリルースチレン共重合体と該グラフト体とを混合し、一般に AAS 樹脂と称されるゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂（ゴム含有量約 16 %）を得た。

A-6

参考例 1 の A-1 に示される平均粒子径 0.4 μ、ゲル含有率 80 %、固形分 50 % のポリブタジエンラテックス 100 部を、

1 表に示す配合組成で混合し、4.0 mm 単軸押出機を用いて溶融混練した。得られた樹脂組成物の特性を以下の方法により測定し、その結果を第 1 表に示した。

- 耐衝撃性（ノッチ付アイソット）：ASTM D-256
- 流れ性：高化式フローテスター
- 表面光沢および光沢むら：3.5 オンス射出成形機を用いて 60 mm × 60 mm 厚さ 3 mm の試験板を成形し、試験板中央部の光沢をスガ試験機製デジタル変角光沢計 UGV-4D を用いて入射角 60° で測定した。
- 又、試験板表面全体の光沢むらを目視判定により評価した。

表 - 1

(部)

組成物	実 施 例												比 較 例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
ゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂(A)																							
A - 1	80	30	20	30	30	80	30	30	60	20	80	80	80	30	30	30	30	5	90	80	80	30	
A - 2									30	70			68	70	59.95	30	64.95	5	80		65	60	60
A - 3	55	55	55	60	59	55	55	66					47										
A - 4																							
オレフィンを含まない																							
エポキシ基含有共重合体(B)																							
B - 1	5								8		1		3	0.05	30	6	5	5	5	5			
B - 2	5							5	5		8	8	3										
B - 3		5	7	10																			
官能基含有重合体(C)																							
C - 1	10	10	10		3				7	7		20		10	10	60	10	5					10
C - 2																							
C - 3								1				1											
C - 4																							
C - 5									10														
C - 6										1													
エポキシ基含有オレフィン共重合体(D)																							10
組成物中のゴム量 (%)	15	15	15	15	15	15	15	15.5	80	10	15	15	15	15	15	15	15	2.5	45	.15	15	15	
一 特 性 一																							
◦耐衝撃性 ノック付アイソット(kg·cm/cm)	14	14	15	15	18	14	13	15	31	11	15	12	15	15	7	10	4	2	89	13	12	6	
◦流れ性 280°C、60kg/cm(cc/min)	0.25	0.27	0.29	0.25	0.22	0.31	0.29	0.22	0.61	1.2	0.30	0.16	0.2	0.29	0.05	0.28	0.04	0.42	0.05	0.25	0.1	0.15	
◦表面光沢 (%)	18	14	17	15	17	16	16	19	14	13	25	19	91	58	7	45	6	13	17	51	45	17	
◦光沢むら	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	無	有	無	有	無	無	有	有	無	

実施例 1-3 ~ 1-5 および比較例 1-1 ~ 1-3

参考例 5 で得られた各種ゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂 (A - 5 ~ A - 7) 、オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体 (B - 2) および官能基含有重合体 (C - 1) を第 2 表に示す配合組成で実施例 1 と同様にして組成物を得ると共に特性を測定した。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例
◦ゴム変性熱可塑性樹脂						
A - 5 (部) ◦AES ◦	90	100				
A - 6 " " AAS "			90	100		
A - 7 " " HIPS "					90	100
◦オレフィンを含まない エポキシ基含有共重合体						
B - 2 (部)	3	0	5	0	7	0
◦官能基含有重合体						
C - 1 (部)	7	0	5	0	3	0
組成物中のゴム量 (%)	14.4	16	13.5	15	6.3	7
一 特 性 一						
◦耐衝撃性 ノック付アイソット(kg·cm/cm)	23	25	15	17	7	8
◦流れ性 210°C、80kg/cm(cc/min)	0.15	0.18	0.08	0.10	0.55	0.62
◦表面光沢 (%)	17	85	18	87	11	65
◦光沢むら	無	無	無	無	無	無

実施例16および比較例14

参考例1で得られたゴム変性ステレン系熱可塑性樹脂(A-1)、オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(B-2)、官能基含有重合体(C-1)ならびに芳香族ポリカーボネートを第3表に示す配合組成で実施例1と同様にして組成物を得ると共に特性を測定した。結果を第3表に示す。

第3表

	実施例 16	比較例 14
○ゴム変性熱可塑性樹脂 A-1 (部)、ABS	45	50
○オレフィンを含まないエポキシ基 含有共重合体 B-2 (部)	8	0
○官能基含有重合体 C-1 (部)	7	0
○ポリカーボネート (部)	45	50
— 特 性 —		
○耐衝撃性 ノッヂ付アイソット(kg·cm/cm)	50	55
○流れ性 230°C、60kg/cm ² (cm/min)	0.55	0.89
○表面光沢 (%)	18	91
○光沢むら	無	無

<発明の効果>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来の公知の艶消し熱可塑性樹脂組成物に比して、流れ性と成形品の艶消しレベルのバランスが優れると共に、光沢むらのない均一な艶消し表面が得られるという特徴を有する。

特許出願人

住友ノーガタック株式会社